

PAT-NO: JP02003183213A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2003183213 A

TITLE: NON-RESONANT TWO-PHOTON ABSORBING COMPOUND,  
NON-  
RESONANT TWO-PHOTON EMISSION COMPOUND AND NON-  
LUMINESCENT TWO-PHOTON ABSORPTION INDUCING METHOD AND  
METHOD USING THE SAME

PUBN-DATE: July 3, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
AKIBA, MASAATSU	N/A
TAKIZAWA, HIROO	N/A
TANI, TAKEHARU	N/A
KAWAMATA, JUN	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
<u>FUJI</u> PHOTO FILM CO LTD	N/A

APPL-NO: JP2002251398

APPL-DATE: August 29, 2002

PRIORITY-DATA: 2001268991 ( September 5, 2001)

INT-CL (IPC): C07C049/753, C07C049/697, C07C225/22, G02F001/361

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic material absorbing two photons in high efficiency, i.e., a material having high two-photon absorption cross-section and provide an organic material exhibiting two-photon luminescence having high luminescent intensity.

SOLUTION: The compound exhibiting non-resonant two-photon absorption is

expressed by general formula (1): X

COPYRIGHT: (C) 2003, JPO

PAT-NO: JP02003073410A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2003073410 A  
TITLE: TWO-PHOTON POLYMERIZABLE COMPOSITION AND ITS  
PHOTOPOLYMERIZATION METHOD  
PUBN-DATE: March 12, 2003

INVENTOR- INFORMATION:

NAME	COUNTRY
AKIBA, MASAATSU	N/A
KAWAMATA, JUN	N/A

ASSIGNEE- INFORMATION:

NAME	COUNTRY
<u>FUJI</u> PHOTO FILM CO LTD	N/A

APPL-NO: JP2001268989

APPL-DATE: September 5, 2001

INT-CL (IPC): C08F002/50

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a two-photon polymerizable composition having a good sensitivity to a two-photon polymerization, excellent stability and the synthesis of which is easy, and also provide its photopolymerization method.

SOLUTION: The composition capable of photopolymerizing through the two-photon absorption in which at least two-photon absorbing material and a polymerizable monomer or a polymerizable oligomer are contained and the material is a compound represented by the formula (1)  $X_2 - (-CR_4=CR_3-)^m - C(=O) - (-CR_1=CR_2-)^n - X_1$  [wherein,  $X_1$  and  $X_2$  are each an aryl group or a heterocyclic group;  $R_1-R_4$  are each hydrogen or a substituted group and some of

them may form  
a ring by binding each other; when n and m are two or more, some of  
R1-R4 may  
be the same or different and n and m are each an integer of 1-4].  
The  
photopolymerization method therefor is also provided.

COPYRIGHT: (C) 2003, JPO

DERWENT-ACC-NO: 2003-639924

DERWENT-WEEK: 200569

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Compound for organic big nonlinear optics  
material with luminous efficiency from excited state,  
performs non-resonating photon absorption

INVENTOR: AKIBA, M; KAWAMATA, J

PATENT-ASSIGNEE: FUJI PHOTO FILM CO LTD [FUJF]

PRIORITY-DATA: 2001JP-0268991 (September 5, 2001) , 2001JP-0268989  
(September  
5, 2001) , 2001JP-0268990 (September 5, 2001)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
US 20050231776 A1	October 20, 2005	N/A
000 G03H 001/02		
JP 2003183213 A	July 3, 2003	N/A
019 C07C 049/753		
<u>US 20030162124 A1</u>	August 28, 2003	N/A
000 G11B 007/24		
US 20050156147 A1	July 21, 2005	N/A
000 C08G 002/00		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
US20050231776A1	Div ex	2002US-0233424
September 4, 2002		
US20050231776A1	N/A	2005US-0062936
February 23, 2005		
JP2003183213A	N/A	2002JP-0251398
August 29, 2002		
US20030162124A1	N/A	2002US-0233424
September 4, 2002		
US20050156147A1	Div ex	2002US-0233424
September 4, 2002		
US20050156147A1	N/A	2005US-0062948
February 23, 2005		

INT-CL (IPC): C07C049/697, C07C049/753 , C07C225/22 , C08G002/00

G02F001/361 , G03H001/02 , G11B007/24

RELATED-ACC-NO: 2003-358539, 2003-486983

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2003183213A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The compound which performs non-resonating photon absorption is represented by preset general formula.

DETAILED DESCRIPTION - The compound which performs non-resonating photon

absorption is represented by general formula  $X_2 - (-CR_4=CR_3)$   
 $m-C(=O) - (CR_1=CR_2-)^n-X_1$ , where  $X_1$  and  $X_2$  represent (un)substituted aryl group or

a (un)substituted heterocyclic-ring group,  $R_1-R_4$  represents H or a substituent.

$R_1-R_4$  are mutually coupled and form a ring when  $n$  and  $m$  are two or more,  $n$  and

$m$  represents an integer of 1-4. INDEPENDENT CLAIMS are included for the following:

- (1) 2 photon light-emission compound;
- (2) non-resonating 2 photon absorption induction method; and
- (3) non-resonating 2 photon light-emission generation method.

USE - For manufacture of non-resonating 2 photon absorption induction, and generation of non-resonating 2 photon light-emission.

ADVANTAGE - The non-resonating 2 photon absorption cross section is large, and produces organic big nonlinear optics material with luminous efficiency from excited state.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: COMPOUND ORGANIC BIG NONLINEAR OPTICAL MATERIAL LUMINOUS EFFICIENCY EXCITATION STATE PERFORMANCE NON RESONANCE PHOTON ABSORB

DERWENT-CLASS: A18 E13 E14 E15 L03 P81 P83 P84 T03 V07

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-183213

(P2003-183213A)

(43)公開日 平成15年7月3日(2003.7.3)

(51)Int.Cl.  
C 07 C 49/753  
49/697  
225/22  
G 02 F 1/361

識別記号

F I  
C 07 C 49/753  
49/697  
225/22  
G 02 F 1/361

テーマコード(参考)  
C 2K002  
4H006

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全19頁)

(21)出願番号 特願2002-251398(P2002-251398)  
(22)出願日 平成14年8月29日(2002.8.29)  
(31)優先権主張番号 特願2001-268991(P2001-268991)  
(32)優先日 平成13年9月5日(2001.9.5)  
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005201  
富士写真フィルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地  
(72)発明者 秋葉 雅温  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内  
(72)発明者 滝沢 裕雄  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内  
(74)代理人 100105647  
弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非共鳴2光子吸収化合物、非共鳴2光子発光化合物及びそれによる非共鳴2光子吸収誘起方法及び発光発生方法

(57)【要約】

【課題】効率良く2光子を吸収する有機材料、即ち2光子吸収断面積の大きな有機材料を提供する、および発光強度の大きな2光子発光を示す有機材料を提供する。

【解決手段】下記一般式(1)で表される非共鳴2光子吸収を行う化合物。

一般式(1)

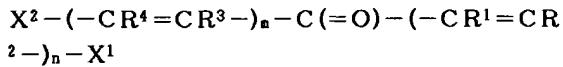
$X^2 - (-C R^4 = C R^3 -)_n - C (=O) - (-C R^1 = C R^2 -)_m - X^1$

( $X^1$ および $X^2$ は置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、同一でもそれぞれ異なってもよく、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ はそれぞれ独立に、水素原子、または置換基を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ のうちのいくつかが互いに結合して環を形成してもよく、 $n$ および $m$ が2以上の場合、複数個の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は同一でもそれぞれ異なってもよく、 $n$ および $m$ はそれぞれ独立に1~4の整数を表す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】非共鳴2光子吸収を行うことを特徴とする下記一般式(1)で表される化合物。

一般式(1)



( $X^1$ および $X^2$ は置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、同一でもそれそれ異なってもよく、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ はそれぞれ独立に、水素原子、または置換基を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ のうちのいくつかが互いに結合して環を形成してもよく、 $n$ および $m$ が2以上の場合、複数個の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は同一でもそれそれ異なってもよく、 $n$ および $m$ はそれぞれ独立に1~4の整数を表す。)

【請求項2】請求項1に記載の一般式(1)で表されることを特徴とする2光子発光化合物。

【請求項3】請求項1に記載の一般式(1)で表される化合物に、該化合物の有する線形吸収帯よりも長波長のレーザー光を照射して2光子吸収を誘起することを特徴とする非共鳴2光子吸収誘起方法。

【請求項4】請求項1に記載の一般式(1)で表される化合物に、該化合物の有する線形吸収帯よりも長波長のレーザー光を照射して非共鳴2光子吸収を誘起し、発光を発生させることを特徴とする非共鳴2光子発光発生方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非線形光学効果を発現する材料に関し、特に非共鳴2光子吸収断面積が大きく、非共鳴2光子吸収により生成した励起状態からの発光効率の大きな有機非線形光学材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、非線形光学効果とは、印加する光電場の2乗、3乗あるいはそれ以上に比例する非線形光学応答のことであり、印加する光電場の2乗に比例する2次の非線形光学効果としては、第二高調波発生(SHG)、光整流、フォトリフラクティブ効果、ポッケルス効果、パラメトリック增幅、パラメトリック発振、光和周波混合、光差周波混合などが知られている。また印加する光電場の3乗に比例する3次の非線形光学効果としては第三高調波発生(THG)、光カーブ効果、自己誘起屈折率変化、2光子吸収などが挙げられる。

【0003】これらの非線形光学効果を示す非線形光学材料としてはこれまでに多数の無機材料が見い出されてきた。ところが無機物においては、所望の非線形光学特性や、素子製造のために必要な諸物性を最適化するためのいわゆる分子設計が困難であることから実用するのは非常に困難であった。一方、有機化合物は分子設計によ

り所望の非線形光学特性の最適化が可能であるのみならず、その他の諸物性のコントロールも可能であるため、実用の可能性が高く、有望な非線形光学材料として注目を集めている。

【0004】近年、有機化合物の非線形光学特性の中でも3次の非線形光学効果が注目されており、その中でも特に、非共鳴2光子吸収および非共鳴2光子発光が注目を集めている。2光子吸収とは、化合物が2つの光子を同時に吸収して励起される現象であり、化合物の(線形)吸収帯が存在しないエネルギー領域で2光子の吸収が起こる場合を非共鳴2光子吸収という。また、非共鳴2光子発光とは、非共鳴2光子吸収により生成した励起分子が、その励起状態の輻射失活過程において発する発光をいう。なお、以下の記述において特に明記しなくても2光子吸収および2光子発光とは非共鳴2光子吸収および非共鳴2光子発光を指す。ところで、非共鳴2光子吸収の効率は印加する光電場の2乗に比例する(2光子吸収の2乗特性)。このため、2次元平面にレーザーを照射した場合においては、レーザースポットの中心部の電界強度の高い位置のみで2光子の吸収が起こり、周辺部の電界強度の弱い部分では2光子の吸収は全く起こらない。一方、3次元空間においては、レーザー光をレンズで集光した焦点の電界強度の大きな領域でのみ2光子吸収が起こり、焦点から外れた領域では電界強度が弱いために2光子吸収が全く起こらない。印加された光電場の強度に比例してすべての位置で励起が起こる線形吸収に比べて、非共鳴2光子吸収では、この2乗特性に由来して空間内部の1点のみで励起が起こるため、空間分解能が著しく向上する。通常、非共鳴2光子吸収を誘起す

る場合には、化合物の(線形)吸収帯が存在する波長領域よりも長波でかつ吸収の存在しない、近赤外領域の短パルスレーザーを用いることが多い。化合物の(線形)吸収帯が存在しない、いわゆる透明領域の近赤外光を用いるため、励起光が吸収や散乱を受けずに試料内部まで到達でき、非共鳴2光子吸収の2乗特性のために試料内部の1点を極めて高い空間分解能で励起できるため、非共鳴2光子吸収および非共鳴2光子発光は生体組織の2光子造影や2光子フォトダイナミックセラピー(PDT)などの応用面で期待されている。また、非共鳴2光子吸収、2光子発光を用いると、入射した光子のエネルギーよりも高いエネルギーの光子を取り出せるため、波長変換デバイスという観点からアップコンバージョンレージングに関する研究も報告されている。

【0005】効率良く2光子発光やアップコンバージョンレージングを示す有機化合物として、いわゆるスチルバグリウム誘導体が知られている(非特許文献1、非特許文献2、非特許文献3、非特許文献4、非特許文献5、非特許文献6、及び非特許文献7参照)。また、ある特定の構造を有するスチルバグリウム化合物の2光子発光を用いた種々の応用例は特許文献1に記載されてい

る。

【0006】

【非特許文献1】He, G. S. et al., App. 1. Phys. Lett. 1995, 67, 3703

【非特許文献2】He, G. S. et al., App. 1. Phys. Lett. 1995, 67, 2433

【非特許文献3】He, G. S. et al., App. 1. Phys. Lett. 1996, 68, 3549

【非特許文献4】He, G. S. et al., J. Appl. Phys. 1997, 81, 2529

【非特許文献5】Prasad, P. N. et al., Nonlinear Optics 1999, 21, 39

【非特許文献6】Ren, Y. et al., J. Mater. Chem. 2000, 10, 2025

【非特許文献7】Zhou, G. et al., Jpn. J. Appl. Phys. 2001, 40, 1250

【特許文献1】国際公開(WO)97/09043号パンフレット

【0007】非共鳴2光子発光を利用して生体組織の造影、フォトダイナミックセラピー、アップコンバージョンレーリング等の応用を行う場合、用いる有機化合物の2光子吸収効率(2光子吸収断面積)および2光子吸収により生じた励起状態からの発光効率は高いことが必要である。同一の有機化合物を用いて2倍の2光子発光強度を得るために、2光子吸収の2乗特性のために4倍の励起光強度が必要になる。ところが、過度に強いレーザー光を照射すると、例えば生体組織の光損傷を招いたり、また2光子発光色素そのものが光劣化を起こしてしまう可能性が高くなるため望ましくない。従って、弱い励起光強度で強い2光子発光を得るために、効率よく2光子吸収を行い2光子発光を発する有機化合物の開発が必要である。スチルバゾリウム誘導体の2光子発光効率は、実際的な使用に対しては未だ充分な性能を満たしていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上に述べたように、非共鳴2光子吸収および非共鳴2光子発光を利用すると、極めて高い空間分解能を特徴とする種々の応用が可能であるが、現時点では利用可能な2光子発光化合物では、2光子吸収能が低く、また2光子発光効率も悪いため、2光子吸収および2光子発光を誘起する励起光源としては非常に高出力のレーザーが必要である。

【0009】本発明の目的は、効率良く2光子を吸収する有機材料、すなわち2光子吸収断面積の大きな有機材料を提供すること、および発光強度の大きな2光子発光を示す有機材料を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の発明者らの観察

検討の結果、本発明の上記目的は、下記の手段により達成された。

(1) 非共鳴2光子吸収を行うことを特徴とする下記一般式(1)で表される化合物。

一般式(1)

$$X^2 - (-CR^4 = CR^3 -)_n - C(=O) - (-CR^1 = CR^2 -)_m - X^1$$

( $X^1$ および $X^2$ は置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、同一でも

10 それそれ異なってもよく、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ はそれぞれ独立に、水素原子、または置換基を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ のうちのいくつかが互いに結合して環を形成してもよく、 $n$ および $m$ が2以上の場合、複数個の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は同一でもそれそれ異なってもよく、 $n$ および $m$ はそれぞれ独立に1~4の整数を表す。)

【0011】(2) 上記一般式(1)の構造を有することを特徴とする2光子発光化合物。

20 【0012】(3) 上記一般式(1)で表される化合物に、該化合物の有する線形吸収帯よりも長波長のレーザー光を照射して非共鳴2光子吸収を誘起することを特徴とする非共鳴2光子吸収誘起方法。

【0013】(4) 上記一般式(1)で表される化合物に、該化合物の有する線形吸収帯よりも長波長のレーザー光を照射して非共鳴2光子吸収を誘起し、生成した励起状態から発光を発生させることを特徴とする非共鳴2光子発光発生方法。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に、下記一般式(1)で表される本発明の化合物について詳しく説明する。

一般式(1)

$$X^2 - (-CR^4 = CR^3 -)_n - C(=O) - (-CR^1 = CR^2 -)_m - X^1$$

( $X^1$ および $X^2$ は置換または無置換のアリール基、置換または無置換のヘテロ環基を表し、同一でもそれそれ異なってもよく、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ はそれぞれ独立に、水素原子、または置換基を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ のうちのいくつかが互いに結合して環を形成してもよく、 $n$ および $m$ が2以上の場合、複数個の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は同一でもそれそれ異なってもよく、 $n$ および $m$ はそれぞれ独立に1~4の整数を表す。)

40 【0015】一般式(1)において、 $X^1$ および $X^2$ は置換または無置換のアリール基、置換または無置換のヘテロ環基を表す。

【0016】一般式(1)の $X^1$ および $X^2$ で表されるアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラセニル、またはフェナ NSレニル等を挙げることができ、フェニルまたはナフチルが好ましく、特にフェニルが好ましい。

【0017】一般式(1)のX<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>で表されるヘテロ環基としては、炭素数1～15のヘテロ環基であり、更に好ましくは炭素数2～12のヘテロ環基であり、ヘテロ原子として好ましいものは、窒素原子、酸素原子または硫黄原子である。ヘテロ環の具体例としては、例えばピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、チオフェン、セレノフェン、フラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、ピリミジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、アリン、チアゾリン、チアゾール、チアジゾール、オキサゾリン、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラザインデン、ベンゾインドレニン、カルバゾール、ジベンゾフラン、フェノチアジン、ジュロリジンおよび窒素原子が環を構成する場合には、その窒素原子が4級化された4級オニウムカチオン等が挙げられる。ヘテロ環として好ましくはピリジン、ピリミジン、ピラジン、インドール、チオフェン、チアゾール、オキサゾール、キノリン、アクリジン、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾインドレニン、カルバゾール、フェノチアジン、ジュロリジンおよび窒素原子が環を構成する場合にその窒素原子が4級化された4級オニウムカチオン等であり、より好ましくは、カルバゾール、フェノチアジン、ジュロリジンである。

【0018】一般式(1)のX<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は更に置換基を有しても良く、該置換基の例としては、例えば以下に記載のものを挙げることができる。炭素原子数1～20の鎖状または環状アルキル基(例えば、メチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル)、炭素数6～18の置換または無置換のアリール基(例えば、フェニル、クロロフェニル、アニシル、トルイル、1-ナフチル)、炭素数2～20のアルケニル基(例えばビニル、2-メチルビニル)、炭素数2～20のアルキニル基(例えば、エチニル、2-メチルエチニル、2-フェニルエチニル)、ハロゲン原子(例えば、F、Cl、Br、I)、炭素数2～20のアミノ基(例えばジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジブチルアミノ、ジユロリジノ)、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、炭素数2～10のアシル基(例えば、アセチル、ベンゾイル、サリチロイル、ビパロイル)、炭素数1～20のアルコキシ基(例えば、メトキシ、ブトキシ、シクロヘキシルオキシ)、炭素数6～18のアリールオキシ基(例えば、フェノキシ、1-ナフトキシ)、炭素数1～20のアルキルチオ基(例えば、メチルチオ、エチルチオ)、炭素数6～18のアリールチオ基(例えば、フェ

ニルチオ、4-クロロフェニルチオ)、炭素数1～20のアルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル、ブタンスルホニル)、炭素数6～18のアリールスルホニル基(例えば、ベンゼンスルホニル、パラトルエンスルホニル)、炭素原子数1～10のカルバモイル基、炭素原子数1～10のアミド基、炭素原子数2～12のイミド基、炭素原子数2～10のアシルオキシ基、炭素原子数2～10のアルコキシカルボニル基、ヘテロ環基(例えばピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリルなどの芳香族ヘテロ環、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環、ピラン環、チオピラン環、ジオキサン環、ジチオラン環などの脂肪族ヘテロ環)。

【0019】一般式(1)において、X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>の置換基として好ましいものは、炭素数1～16の鎖状または環状のアルキル基、炭素数6～14のアリール基、炭素数7～15のアラルキル基、炭素数1～16のアルコキシ基、炭素数6～14のアリールオキシ基、炭素数2～20のアミノ基、ハロゲン原子、炭素数2～17のアルコキシカルボニル基、炭素数1～10のカルバモイル基、炭素数1～10のアミド基、ヘテロ環基であり、中でも好ましいものは、炭素数1～10の鎖状または環状のアルキル基、炭素数7～13のアラルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリールオキシ基、炭素数2～10のアミノ基、塩素原子、臭素原子、炭素数2～11のアルコキシカルボニル基、炭素数1～7のカルバモイル基、炭素数1～8のアミド基である。

【0020】一般式(1)において、X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>の置換基としてより好ましいものは、ハメットの $\sigma_p$ 値が負であるものである。なお、ハメットの $\sigma_p$ 値は、例えばChem. Rev. 1991, 91, 165に記載されている。

【0021】一般式(1)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、または置換基を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>のうちのいくつかが互いに結合して環を形成してもよい。

【0022】一般式(1)においてR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>で表される置換基としては、上述のX<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>で表される基の置換基として挙げた基を挙げることができる。

【0023】一般式(1)においてR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>で挙げた置換基のうちの任意の2つが互いに結合して環を形成してもよい。また、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>で挙げた置換基のうちの任意の2つが互いに結合して環を形成する場合には、一般式(1)に示された中心部分のカルボニル炭素原子に結合した炭素に結合しているR<sup>1</sup>およびR<sup>3</sup>が結合して環を形成することが好ましい。

【0024】一般式(1)においてR<sup>1</sup>およびR<sup>3</sup>が結合して環を形成する場合には、形成する環が6員環、5員

環または4員環であることが好ましく、5員環または4員環であることが更に好ましい。

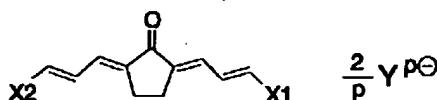
【0025】一般式(1)において、nおよびmが2以上の場合、複数個のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は同一でもそれそれ異なってもよい。

【0026】一般式(1)において、nおよびmはそれぞれ独立に1~5の整数を表し、その中でも2~4が好ましい。

\*【0027】本発明の化合物は、ケトン化合物とアルデヒド化合物とのアルドール縮合反応により合成した。以下に、本発明で用いられる2光子吸収化合物および2光子発光化合物の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0028】

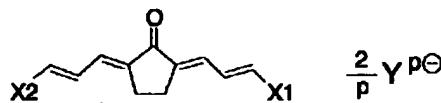
【化1】



化合物番号	X1	X2	$\gamma P\ominus$
(1)			—
(2)			—
(3)			—
(4)			—
(5)			—
(6)			—
(7)			—
(8)			—
(9)			—
(10)			—
(11)			—
(12)			$ClO_4^\ominus$
(13)			$PF_6^\ominus$
(14)			$H_3C-\text{Ph}-SO_3^\ominus$

【0029】

※ ※【化2】


 $\frac{2}{p} Y^{p\ominus}$ 

化合物番号	X1	X2	Y <sup>p\ominus</sup>
(15)			—
(16)			—

【0030】

\* \* 【化3】


 $\frac{2}{p} Y^{p\ominus}$ 

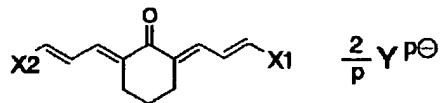
化合物番号	X1	X2	Y <sup>p\ominus</sup>
(17)			—
(18)			—
(19)			—
(20)			—
(21)			—
(22)			—
(23)			—
(24)			—
(25)			—
(26)			—
(27)			—
(28)			$\text{I}^\ominus$
(29)			$\text{PF}_6^\ominus$
(30)			$\text{ClO}_4^\ominus$

【0031】

\* \* 【化4】

11

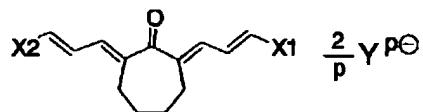
12



化合物番号	X1	X2	$\text{Y}^{\text{P}\ominus}$
(31)			—
(32)			—
(33)			—
(34)			—
(35)			—
(36)			—
(37)			—
(38)			—
(39)			—
(40)			—
(41)			—
(42)			$\text{Br}^{\ominus}$
(43)			$\text{ClO}_4^{\ominus}$
(44)			$\text{PF}_6^{\ominus}$

【0032】

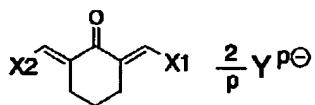
\* \* 【化5】



化合物番号	X1	X2	$\gamma$ PO $\ominus$
(45)			—
(46)			—
(47)			—
(48)			—
(49)			—
(50)			—
(51)			—
(52)			—
(53)			—
(54)			—
(55)			—
(56)			ClO <sub>4</sub> $\ominus$
(57)			PF <sub>6</sub> $\ominus$
(58)			I $\ominus$

【0033】

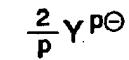
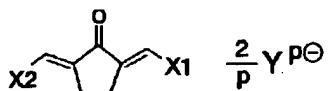
\* \* 【化6】



化合物番号	X1	X2	$\text{Y}^{\text{P}\ominus}$
(59)			—
(60)			—
(61)			—
(62)			—
(63)			—
(64)			—
(65)			—
(66)			—
(67)			—
(68)			—
(69)			—
(70)			$\text{ClO}_4^{\ominus}$
(71)			$\text{PF}_6^{\ominus}$
(72)			$\text{H}_3\text{C} \text{---} \text{S}^{\ominus} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5$

【0034】

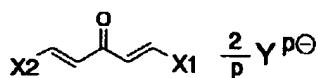
\* \* 【化7】



化合物番号	X1	X2	$Y^{\bullet\ominus}$
(73)			—
(74)			—
(75)			—
(76)			—
(77)			—
(78)			—
(79)			—
(80)			—
(81)			—
(82)			—
(83)			—
(84)			$\text{ClO}_4^{\ominus}$
(85)			$\text{PF}_6^{\ominus}$
(86)			$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^{\ominus}$

【0035】

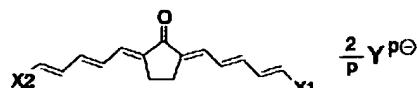
\* \* 【化8】



化合物番号	X1	X2	Y <sup>p</sup> ⊖
(87)			—
(88)			—
(89)			—
(90)			—
(91)			—
(92)			—
(93)			—
(94)			—
(95)			—
(96)			—
(97)			—
(98)			I <sup>⊖</sup>
(99)			PF <sub>6</sub> <sup>⊖</sup>
(100)			ClO <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>

【0036】

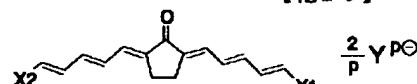
\* \* 【化9】



化合物番号	X1	X2	$\gamma \text{PO}_4$
(101)			—
(102)			—
(103)			—
(104)			—
(105)			—
(106)			—
(107)			—
(108)			—
(109)			—
(110)			—
(111)			—
(112)			$\text{ClO}_4^-$
(113)			$\text{PF}_6^-$
(114)			$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$

【0037】

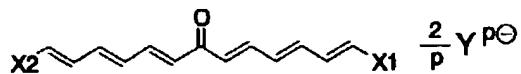
\* \* 【化10】



化合物番号	X1	X2	$\gamma \text{PO}_4$
(115)			—
(116)			—
(117)			—
(118)			—
(119)			—

【0038】

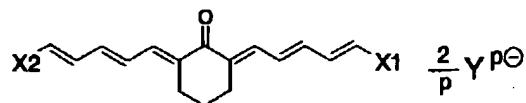
※50※【化11】



化合物番号	X1	X2	$Y^{\oplus}$
(120)			—
(121)			—
(122)			—
(123)			—
(124)			—
(125)			—
(126)			—
(127)			—
(128)			—
(129)			—
(130)			—
(131)			$\text{I}^{\ominus}$
(132)			$\text{ClO}_4^{\ominus}$
(133)			$\text{PF}_6^{\ominus}$

[0039]

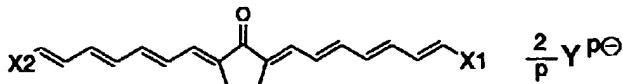
\* \* 【化12】



化合物番号	X1	X2	$Y^{\ominus}$
(134)			—
(135)			—
(136)			—
(137)			—
(138)			—
(139)			—
(140)			—
(141)			—
(142)			—
(143)			—
(144)			—
(145)			$ClO_4^{\ominus}$
(146)			$PF_6^{\ominus}$
(147)			$SO_3^{\ominus}$

【0040】

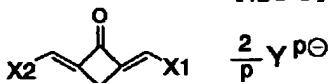
\* \* 【化13】



化合物番号	X1	X2	$Y^{\oplus}$
(148)			—
(149)			—
(150)			—
(151)			—
(152)			—
(153)			—
(154)			—
(155)			—
(156)			—
(157)			—

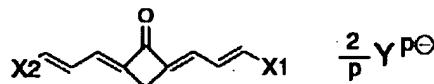
【0041】

\* \* \* 【化14】



〔0042〕

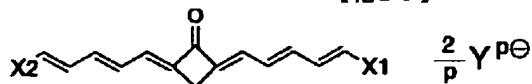
※50※【化15】



化合物番号	X1	X2	Y <sup>p⊖</sup>
(165)			—
(166)			—
(167)			—
(168)			—
(169)			—
(170)			—
(171)			—
(172)			—
(173)			—

【0043】

\* \* 【化16】



化合物番号	X1	X2	Y <sup>p⊖</sup>
(174)			—
(175)			—
(176)			—
(177)			—
(178)			—
(179)			—
(180)			—
(181)			—

【0044】

\* \* 【化17】

31

32

化合物番号	X1	X2	$\frac{2}{p} Y^p \ominus$
(182)			—
(183)			—
(184)			—
(185)			—
(186)			—
(187)			—
(188)			—
(189)			—

## 【0045】

【実施例】以下に、本発明の具体的な実施例について実験結果を基に説明する。

## 【化合物の合成】

## 【0046】合成例1 化合物(1)の合成

p-(ジメチルアミノ)けい皮アルデヒド(17.5 g、0.1 mol)とシクロペンタノン(4.2 g、0.05 mol)をイソプロピルアルコール(2.4 L)に溶解させ、ナトリウムメトキシドのメタノール溶液(1 molar)を加え、40°Cで1時間攪拌した。反応が進行するにともなって析出した結晶をろ過し、ろ別した結晶をクロロホルムに溶解させた後、メタノールを加え、析出した結晶をろ過した。濃赤色結晶11.0 g(収率55%)。得られた化合物は<sup>1</sup>H NMRにより構造を確認した。  
<sup>1</sup>H NMR(CDC13-d1) δ=2.86(2, 4H、シクロペンタノン環)、3.01(s, 12H、ジメチルアミノ基)、6.67(d, 4H、ベンゼン環)、7.39(d, 4H、ベンゼン環)、6.76(t, 2H、メチル基)、6.90(d, 2H、メチル基)、7.24(d, 2H、メチル基)

## 合成例2 化合物(17)の合成

合成例1に示したシクロペンタノンの替わりにアセトン(2.9 g、0.05 mol)を用いる以外は合成例1と同様にして化合物(17)を合成した。濃赤色結晶3.8 g(収率20%)。得られた化合物は<sup>1</sup>H NMRにより構造を確認した。

<sup>1</sup>H NMR(CDC13-d1) δ=3.01(s, 12H、ジメチルアミノ基)、6.67(d, 4H、ベンゼン環)

\*ゼン環)、7.38(d, 4H、ベンゼン環)、6.46(d, 2H、メチル基)、6.76(m, 2H、メチル基)、6.90(d, 2H、メチル基)、7.48(m, 2H、メチル基)

## 合成例3 化合物(31)の合成

合成例1に示したシクロペンタノンの替わりに、シクロヘキサン(4.9 g、0.05 mol)を用いる以外は合成例1と同様にして化合物(31)を合成した。濃赤色結晶7.2 g(収率35%)。得られた化合物は<sup>1</sup>H NMRにより構造を確認した。

<sup>1</sup>H NMR(DMSO-d6) δ=1.85(m, 2H、シクロヘキサン環)、2.75(t, 4H、シクロヘキサン環)、3.00(s, 12H、ジメチルアミノ基)、6.66(d, 4H、ベンゼン環)、7.39(d, 4H、ベンゼン環)、6.89(m, 4H、メチル基)、7.50(d, 2H、メチル基)

本発明のその他の化合物についても、上記合成例の方法に従って容易に合成できる。

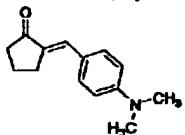
【0047】[2光子吸収断面積の評価方法] 本発明の化合物の2光子吸収断面積の評価は、M. A. Albota et al., Appl. Opt. 1998, 37, 7352.記載の方法を参考行った。2光子吸収断面積測定用の光源には、Ti:sapphir eパルスレーザー(パルス幅: 100 fs、繰り返し: 80 MHz、平均出力: 1 W、ピークパワー: 100 kW)を用い、700 nmから1000 nmの波長範囲で2光子吸収断面積を測定した。また、基準物質としてローダミンBおよびフルオーレセインを測定し、得られた測定値をC. Xu et al., J. Opt. Soc. Am. B 1996, 13, 481.に記載のローダミンBお

33

よりフルオレセインの2光子吸収断面積の値を用いて補正することで、各化合物の2光子吸収断面積を得た。2

光子吸収測定用の試料には、 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-4} M$ の濃度で化合物を溶かした溶液を用いた。

【0048】〔実施例1〕本発明の化合物の2光子吸収断面積を上記方法にて測定し、得られた結果をGM単位で表1に示した ( $1GM = 1 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s / photon}$ )。\*



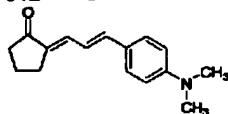
比較化合物1

\* なお、表中に示した値は測定波長範囲内での2光子吸収断面積の最大値である。

【0049】〔比較例1〕下記に示した構造を有する比較化合物1および比較化合物2の2光子吸収断面積を上記の方法で測定し、結果を表1に示した。

【0050】

【化18】



比較化合物2

【0051】

表1

※※【表1】

化合物番号	2光子吸収断面積/GM
1	970
2	224
3	1,970
8	192
9	1,300
15	1,210
16	500
17	813
31	843
73	648
74	177
75	340
102	900
115	1,460
116	1,140
117	722
118	2,070
119	2,290
157	2,510
比較化合物1	60
比較化合物2	146

【0052】〔2光子発光強度の評価方法〕本発明の化合物をクロロホルムに溶解させ、Nd:YAGレーザーの1064nmのレーザーパルスを照射して得られる発光スペクトルを測定し、得られた発光スペクトルの面積から非共鳴2光子発光強度を求めた。

【0053】〔実施例2〕

試料1：本発明に係る前記化合物(1)0.40gを100mLのクロロホルムに溶解させて $1 \times 10^{-2} M$ の溶液を調製した。

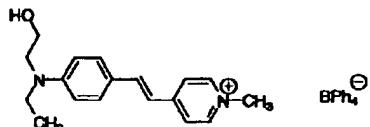
【0054】試料2：本発明に係る前記化合物(31)0.41gを100mLのクロロホルムに溶解させて $1 \times 10^{-2} M$ の溶液を調製した。

【0055】比較試料1：強い2光子発光を発する化合物として国際公開(WO)9709043号に記載の化合物(下記化合物)0.59gを100mLのアセトニトリルに溶解させて $1 \times 10^{-2} M$ の溶液を調製した。

★【0056】

【化19】

比較化合物：WO9709043記載の“dye1”



40

【0057】試料1、試料2および比較試料1に、それぞれNd:YAGレーザーの1064nmのレーザーパルスを同条件で照射し、非共鳴2光子発光スペクトルを測定した。得られた発光スペクトルの面積(非共鳴2光子発光強度)を、比較試料1の値を1としたときの相対比で表2に示した。

【0058】

★50 【表2】

表2

試料	化合物	非共鳴2光子発光強度
試料1	化合物(1)	20
試料2	化合物(31)	8.8
比較試料1	WO9709043 記載の“dye 1”	1

【0059】表1に示したように、従来の材料をはるかに凌駕する良好な特性が得られた。

【0060】【実施例3】

試料3：本発明に係る前期化合物(17)0.37gを100mLのクロロホルムに溶解させて $1 \times 10^{-2}$ Mの溶液を調製した。

【0061】比較試料2：上記比較試料1に用いたASPT 0.59gを100mLのTHFに溶解させて $1 \times 10^{-2}$ Mの溶液を調製した。

\* 【0062】実施例1に示した試料1および試料2と試料3および比較試料2に、それぞれNd:YAGレーザーの1064nmのレーザーパルスを照射し、非共鳴2光子発光スペクトルを測定した。得られた発光スペクトルの面積を、比較試料2の値を1としたときの相対比で表3に示した。

【0063】

【表3】

\*

表3

試料	化合物	非共鳴2光子発光強度
試料1	化合物(1)	3.9
試料2	化合物(31)	1.7
試料3	化合物(17)	2.9
比較試料2	WO9709043 記載の“dye 1”	1

【0064】表3に示したように、従来の材料をはるかに凌駕する良好な特性が得られた。

【0065】

\* 【発明の効果】本発明の化合物を用いることで、従来よりもはるかに強い非共鳴2光子発光を示す非共鳴2光子発光材料を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 谷 武晴

神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フィルム株式会社内

(72)発明者 川俣 純

北海道札幌市北区北25条5丁目2-15-701

Fターム(参考) 2K002 AB12 BA01 CA05 HA13

4H006 AA01 AB92 BJ20 BJ50 BR70

BU46

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Field of the Invention] About the ingredient which discovers a nonlinear optical effect, especially the off-resonance two-photon absorption cross section of this invention is large, and it relates to an organic non-linear optical material with the big luminous efficiency from the excitation state generated by off-resonance two-photon absorption.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] As secondary nonlinear optical effect proportional to the square of the photoelectrical place which is the thing of an un-\*\*\*\*\* optical response and is impressed which is generally proportional to a nonlinear optical effect more than the square of the photoelectrical place to impress, a cube, or it, the second harmonic generation (SHG), optical-rectification, photorefractive effect, Pockels effect, parametric magnification, parametric oscillation, and Mitsukazu cycle mixing, equation-of-light cycle mixing, etc. are known. Moreover, as 3rd nonlinear optical effect proportional to the cube of the photoelectrical place to impress, third harmonic generating (THG), the optical Kerr effect, self-induction refractive-index change, two-photon absorption, etc. are mentioned.

[0003] As a non-linear optical material in which these nonlinear optical effects are shown, many inorganic materials have so far been found out. However, in the inorganic substance, it was very difficult to use from the so-called molecular design for optimizing a desired nonlinear optics property and many physical properties required for component manufacture being difficult. On the other hand, since control of many other physical properties is also possible, the possibility of practical use is high and optimization of the nonlinear optics property of a request by the molecular design is not only possible for an organic compound, but it attracts attention as a promising non-linear optical material.

[0004] In recent years, the inside of the nonlinear optics property of an organic compound or the 3rd nonlinear optical effect attracts attention, and off-resonance two-photon absorption and off-resonance 2 photon luminescence attracts attention also especially in it. Two-photon absorption is the phenomenon in which a compound is excited by absorbing two photons to coincidence, and the case where absorption of two photons takes place in the energy field in which the absorption band (linearity) of a compound does not exist is called off-resonance two-photon absorption. Moreover, luminescence whose excited molecule generated by off-resonance two-photon absorption emits off-resonance 2 photon luminescence in the radiation deactivation process of the excitation state is said. In addition, even if not clearly written especially in the following description, two-photon absorption and 2 photon luminescence point out off-resonance two-photon absorption and off-resonance 2 photon luminescence. By the way, the effectiveness of off-resonance two-photon absorption is proportional to the square of the photoelectrical place to impress (square property of two-photon absorption). For this reason, when laser is irradiated at a two-dimensional flat surface, absorption of two photons takes place only in the location where the field strength of the core of a laser spot is high, and in a part with the weak field strength of a periphery, absorption of two photons does not take place at all. In the field which two-photon absorption happened only in the field where the field strength of the focus which condensed with the lens is big, and

separated from laser light from the focus in three-dimension space on the other hand, since field strength is weak, two-photon absorption does not happen at all. Since it originates in this square property by off-resonance two-photon absorption compared with the linearity absorption to which excitation takes place in proportion to the impressed photoelectrical field strength in all locations and excitation takes place only by one inside space, spatial resolving power improves remarkably. Usually, in carrying out induction of the off-resonance two-photon absorption, it uses the short pulse laser of a near infrared region in which it is a long wave and absorption does not exist rather than the wavelength field where the absorption band (linearity) of a compound exists in many cases. Since it can reach to the interior of a sample, without excitation light receiving absorption and dispersion since the so-called near infrared of the transparency field where the absorption band (linearity) of a compound does not exist is used, and one point can be excited with the very high spatial resolving power inside a sample for the square property of off-resonance two-photon absorption, off-resonance two-photon absorption and off-resonance 2 photon luminescence is expected in respect of application of 2 photon imaging of a body tissue, 2 photon photograph dynamic therapy (PDT), etc. Moreover, if off-resonance two-photon absorption and 2 photon luminescence are used, since the photon of energy higher than the energy of the photon which carried out incidence can be taken out, the research on rise conversion the JINGU is also reported from a viewpoint of a wavelength conversion device.

[0005] The so-called still BAZORIUMU derivative is known as an organic compound in which 2 photon luminescence and rise conversion the JINGU are shown efficiently (nonpatent literature 1, nonpatent literature 2, nonpatent literature 3, nonpatent literature 4, nonpatent literature 5, nonpatent literature 6, and nonpatent literature 7 reference). Moreover, the various applications using 2 photon luminescence of a still BAZORIUMU compound which has a certain specific structure are indicated by the patent reference 1.

[0006]

[Nonpatent literature 1] 67 helium, G.S.et al., Appl.Phys.Lett.1995, 3703 [nonpatent literature 2] helium, G.S.et 67 al., Appl.Phys.Lett.1995, 2433 [nonpatent literature 3] helium, G.S.et 68 al., Appl.Phys.Lett.1996, 3549 [nonpatent literature 4] helium, G.S.et 81 al., J.Appl.Phys.1997, 2529 [nonpatent literature 5] Prasad, P.N. et al., Nonlinear Optics 1999, 21, and 39 [nonpatent literature 6] Ren, Y. et 10 al., J.Mater.Chem.2000, 2025 [nonpatent literature 7] Zhou, G.et 40 al., Jpn.J.Appl.Phys.2001, 1250 [the patent reference 1] International public presentation (WO) No. 97/09043 pamphlet

[0007] When applying imaging of a body tissue, photograph dynamic therapy, rise conversion the JINGU, etc. using off-resonance 2 photon luminescence, the luminous efficiency from the excitation state produced by the two-photon absorption effectiveness (two-photon absorption cross section) and two-photon absorption of the organic compound to be used needs a high thing. In order to obtain twice as many 2 photon luminescence reinforcement as this using the same organic compound, one 4 times the excitation light reinforcement of this is needed for the square property of two-photon absorption. However, if a too strong laser light is irradiated, since the optical damage of a body tissue is caused, for example and possibility that 2 photon luminescence coloring matter itself will cause photodegradation becomes high, it is not desirable. Therefore, in order to obtain strong 2 photon luminescence by weak excitation light reinforcement, the organic compound which performs two-photon absorption efficiently and emits 2 photon luminescence needs to be developed. 2 photon luminous efficiency of a still BAZORIUMU derivative is not filling still sufficient engine performance to practical use.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] At present, since two-photon absorption ability is low and 2 photon luminous efficiency also has it, as the excitation light source which carries out induction of two-photon absorption and the 2 photon luminescence, the laser of high power is vitally required [ as stated above, if off-resonance two-photon absorption and off-resonance 2 photon luminescence is used, the various application characterized by very high spatial resolving power is possible, but ] of available 2 photon luminescence compound. [ bad ]

[0009] The purposes of this invention are offering the organic material which absorbs two photons

efficiently, i.e., an organic material with the big two-photon absorption cross section, and offering the organic material in which 2 photon luminescence with big luminescence reinforcement is shown.

[0010]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose of this invention was attained by the following means as a result of wholeheartedly examination of the artificers of this invention.

(1) The compound expressed with the following general formula (1) characterized by performing off-resonance two-photon absorption.

General formula (1)

$X_2(-CR_4=CR_3)-m-C(=O)-(-CR_1=CR_2)-n-X_1$  (X1 and X2 -- the aryl group which is not permuted [ a permutation or ] --) Or the heterocycle radical which is not permuted [ a permutation or ] is expressed, and it may be the same or you may differ, respectively. R1, R2, R3, and R4 express a hydrogen atom or a substituent independently, respectively. R1, R2, R3, and R4 Inner some may join together mutually, a ring may be formed, when n and m are two or more, two or more R1, R2, R3, and R4 may be the same, or you may differ, respectively, and n and m express the integer of 1-4 independently, respectively.

[0011] (2) 2 photon luminescence compound characterized by having the structure of the above-mentioned general formula (1).

[0012] (3) the linearity absorption band which this compound has to the compound expressed with the above-mentioned general formula (1) -- a long wave -- the off-resonance two-photon absorption induction approach characterized by irradiating merit's laser light and carrying out induction of the off-resonance two-photon absorption.

[0013] (4) the linearity absorption band which this compound has to the compound expressed with the above-mentioned general formula (1) -- a long wave -- the off-resonance 2 photon luminescence generating approach characterized by irradiating merit's laser light and generating luminescence from the excitation state which carried out induction of the off-resonance two-photon absorption, and generated it.

[0014]

[Embodiment of the Invention] The compound of this invention expressed with the following general formula (1) below is explained in detail.

General formula (1)

$X_2(-CR_4=CR_3)-m-C(=O)-(-CR_1=CR_2)-n-X_1$  (X1 and X2 -- the aryl group which is not permuted [ a permutation or ] --) The heterocycle radical which is not permuted [ a permutation or ] is expressed, and it may be the same or you may differ, respectively. R1, R2, R3, and R4 express a hydrogen atom or a substituent independently, respectively. R1, R2, R3, and R4 Inner some may join together mutually, a ring may be formed, when n and m are two or more, two or more R1, R2, R3, and R4 may be the same, or you may differ, respectively, and n and m express the integer of 1-4 independently, respectively.

[0015] In a general formula (1), X1 and X2 express the heterocycle radical which is not permuted [ the aryl group which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or ].

[0016] As an aryl group expressed with X1 and X2 of a general formula (1), phenyl, naphthyl, anthracenyl, or phenan friction mark nil can be mentioned, phenyl or naphthyl is desirable, and especially phenyl is desirable.

[0017] As a heterocycle radical expressed with X1 and X2 of a general formula (1), it is the heterocycle radical of carbon numbers 1-15, and is the heterocycle radical of carbon numbers 2-12 still more preferably, and a thing desirable as a hetero atom is a nitrogen atom, an oxygen atom, or a sulfur atom. As an example of heterocycle, for example A pyrrolidine, a piperidine, a piperazine, A morpholine, a thiophene, seleno FEN, a furan, a pyrrole, an imidazole, A pyrazole, a pyridine, pyrazine, pyridazine, a pyrimidine, triazole, Triazine, Indore, indazole, a pudding, thiazoline, a thiazole, Thia JIZORU, oxazoline, oxazole, oxadiazole, a quinoline, An isoquinoline, phthalazine, a NAFUCHI lysine, quinoxaline, quinazoline, Cinnoline, a pteridine, an acridine, a phenanthroline, phenazine, Tetrazole, benzimidazole, benzoxazazole, benzothiazole, When benzotriazol, a TETORAZA indene, benzoINDO renin, a carbazole, a dibenzofuran, phenothiazin, durolysine, and a nitrogen atom constitute a ring, the 4th class onium cation by which the nitrogen atom was formed into 4 class is mentioned. When a

pyridine, a pyrimidine, pyrazine, Indore, a thiophene, a thiazole, oxazole, a quinoline, an acridine, benzimidazole, benzooxazole, benzothiazole, benzoINDO renin, a carbazole, phenothiazin, durolysine, and a nitrogen atom constitute a ring preferably as heterocycle, the nitrogen atom is the 4th class onium cation formed into 4 class, and is a carbazole, phenothiazin, and durolysine more preferably.

[0018] X1 and X2 of a general formula (1) may have a substituent further, and they can list the thing of a publication, for example to below as an example of this substituent. the shape of a chain of the carbon atomic numbers 1-20, and an annular alkyl group (for example, methyl --) The aryl group which is not permuted [ the permutation of ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, and carbon numbers 6-18, or ] For example, (phenyl, chlorophenyl, anisyl, toluyl one, 1-naphthyl), The alkenyl radical of carbon numbers 2-20 (for example, vinyl, 2-methylvinyl), the alkynyl group (for example, ethynyl and 2-methyl ethynyl --) of carbon numbers 2-20 2-phenyl ethynyl and a halogen atom (it Cl(s) and Br(s) for example, F --) the amino group (for example, dimethylamino and diethylamino --) of I) and carbon numbers 2-20 Dibutylamino, JURORIJINO, a cyano group, hydroxyl, a carboxyl group, the acyl group (for example, acetyl, benzoyl, and a SARICHI roil --) of carbon numbers 2-10 the alkoxy group (for example, methoxy --) of pivaloyl and carbon numbers 1-20 Butoxy one, cyclohexyloxy, the aryloxy group of carbon numbers 6-18 For example, (phenoxy and 1-naphthoxy), the alkylthio group of carbon numbers 1-20 For example, (a methylthio and ethyl thio), the arylthio radical of carbon numbers 6-18 For example, (phenylthio and 4-chloro phenylthio), the alkyl sulfonyl group of carbon numbers 1-20 For example, (a methane sulfonyl and a butane sulfonyl), the aryl sulfonyl group of carbon numbers 6-18 For example, (benzenesulphonyl and a PARATORUENN sulfonyl), the carbamoyl group of the carbon atomic numbers 1-10, The amide group of the carbon atomic numbers 1-10, the imide radical of the carbon atomic numbers 2-12, the acyloxy radical of the carbon atomic numbers 2-10, the alkoxy carbonyl group of the carbon atomic numbers 2-10, and a heterocycle radical (for example, pyridyl --) Aliphatic series heterocycles, such as aromatic series heterocycles, such as thienyl, a furil, thiazolyl, imidazolyl, and pyrazolyl, a pyrrolidine ring, a piperidine ring, a morpholine ring, a pyran ring, a thiopyran ring, a dioxane ring, and a dithiolane ring.

[0019] In a general formula (1) a thing desirable as a substituent of X1 and X2 The shape of a chain of carbon numbers 1-16, an annular alkyl group, the aryl group of carbon numbers 6-14, The aralkyl radical of carbon numbers 7-15, the alkoxy group of carbon numbers 1-16, the aryloxy group of carbon numbers 6-14, The amino group of carbon numbers 2-20, a halogen atom, the alkoxy carbonyl group of carbon numbers 2-17, They are the carbamoyl group of carbon numbers 1-10, the amide group of carbon numbers 1-10, and a heterocycle radical. A thing desirable especially The shape of a chain of carbon numbers 1-10, an annular alkyl group, the aralkyl radical of carbon numbers 7-13, They are the aryl group of carbon numbers 6-10, the alkoxy group of carbon numbers 1-10, the aryloxy group of carbon numbers 6-10, the amino group of carbon numbers 2-10, a chlorine atom, a bromine atom, the alkoxy carbonyl group of carbon numbers 2-11, the carbamoyl group of carbon numbers 1-7, and the amide group of carbon numbers 1-8.

[0020] In a general formula (1), Hammett's sigmap value of the more desirable thing as a substituent of X1 and X2 is negative. In addition, Hammett's sigmap value is indicated by Chem.Rev.1991, 91, and 165.

[0021] In a general formula (1), independently, R1, R2, R3, and R4 express a hydrogen atom or a substituent, and some of R1, R2, R3, and R4 may join together mutually, and they may form a ring, respectively.

[0022] The radical mentioned as a substituent of the radical expressed with above-mentioned X1 and above-mentioned X2 as a substituent expressed with R1, R2, R3, and R4 in a general formula (1) can be mentioned.

[0023] It may join together mutually [ the arbitration of the substituents mentioned by R1, R2, R3, and R4 in the general formula (1) / two ], and a ring may be formed. Moreover, when joining together mutually [ the arbitration of the substituents mentioned by R1, R2, R3, and R4 / two ] and forming a ring, it is desirable for R1 and R3 which have been combined with the carbon combined with the carbonyl carbon atom for a core shown in the general formula (1) to join together, and to form a ring.

[0024] When R1 and R3 join together in a general formula (1) and it forms a ring, it is desirable that the ring to form is six membered-rings, a five-membered ring, or four membered-rings, and it is still more desirable that they are a five-membered ring or four membered-rings.

[0025] In a general formula (1), when n and m are two or more, two or more R1, R2, R3, and R4 may be the same, or they may differ, respectively.

[0026] In a general formula (1), n and m express the integer of 1-5 independently, respectively, and 2-4 are desirable also in it.

[0027] The compound of this invention was compounded by the aldol condensation reaction of a ketone compound and an aldehyde compound. Although the desirable example of the two-photon absorption compound used for below by this invention and 2 photon luminescence compound is given, this invention is not limited to these.

[0028]

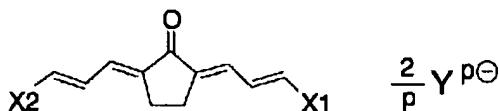
[Formula 1]



化合物番号	X1	X2	$\text{Y}^{\text{p}\ominus}$
(1)			—
(2)			—
(3)			—
(4)			—
(5)			—
(6)			—
(7)			—
(8)			—
(9)			—
(10)			—
(11)			—
(12)			$\text{ClO}_4^{\ominus}$
(13)			$\text{PF}_6^{\ominus}$
(14)			$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^{\ominus}$

[0029]

[Formula 2]


 $\frac{2}{p} Y^{p\ominus}$ 

化合物番号	X1	X2	Y <sup>p⊖</sup>
(15)			—
(16)			—

[0030]

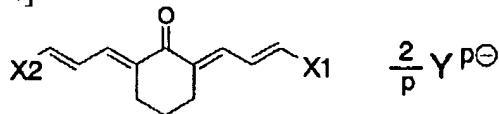
[Formula 3]


 $\frac{2}{p} Y^{p\ominus}$ 

化合物番号	X1	X2	Y <sup>p⊖</sup>
(17)			—
(18)			—
(19)			—
(20)			—
(21)			—
(22)			—
(23)			—
(24)			—
(25)			—
(26)			—
(27)			—
(28)			I <sup>⊖</sup>
(29)			PF <sub>6</sub> <sup>⊖</sup>
(30)			ClO <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>

[0031]

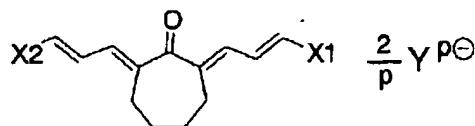
[Formula 4]



化合物番号	X1	X2	Y p $\ominus$
(31)			—
(32)			—
(33)			—
(34)			—
(35)			—
(36)			—
(37)			—
(38)			—
(39)			—
(40)			—
(41)			—
(42)			Br $\ominus$
(43)			ClO <sub>4</sub> $\ominus$
(44)			PF <sub>6</sub> $\ominus$

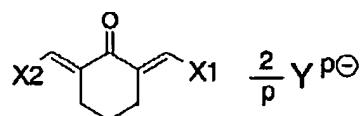
[0032]

[Formula 5]



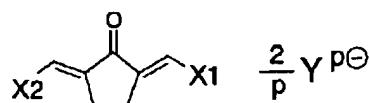
化合物番号	X1	X2	Y p-
(45)			—
(46)			—
(47)			—
(48)			—
(49)			—
(50)			—
(51)			—
(52)			—
(53)			—
(54)			—
(55)			—
(56)			ClO4-
(57)			PF6-
(58)			I-

[0033]  
[Formula 6]



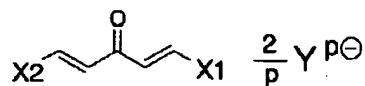
化合物番号	X1	X2	Y $p^-$
(59)			—
(60)			—
(61)			—
(62)			—
(63)			—
(64)			—
(65)			—
(66)			—
(67)			—
(68)			—
(69)			—
(70)			$\text{ClO}_4^-$
(71)			$\text{PF}_6^-$
(72)			$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$

[0034]  
[Formula 7]


 $\frac{2}{p} \gamma p\ominus$ 

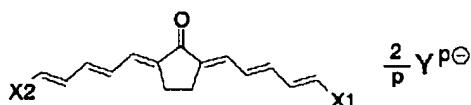
化合物番号	X1	X2	$\gamma p\ominus$
(73)			—
(74)			—
(75)			—
(76)			—
(77)			—
(78)			—
(79)			—
(80)			—
(81)			—
(82)			—
(83)			—
(84)			$\text{ClO}_4^\ominus$
(85)			$\text{PF}_6^\ominus$
(86)			$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^\ominus$

[0035]  
 [Formula 8]



化合物番号	X1	X2	$\text{Y}^{\text{p}\ominus}$
(87)			—
(88)			—
(89)			—
(90)			—
(91)			—
(92)			—
(93)			—
(94)			—
(95)			—
(96)			—
(97)			—
(98')			$\text{I}^{\ominus}$
(99)			$\text{PF}_6^{\ominus}$
(100)			$\text{ClO}_4^{\ominus}$

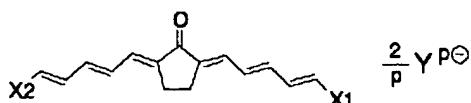
[0036]  
[Formula 9]


 $\frac{2}{p} Y^{p\ominus}$ 

化合物番号	X1	X2	Y <sup>p⊖</sup>
(101)			—
(102)			—
(103)			—
(104)			—
(105)			—
(106)			—
(107)			—
(108)			—
(109)			—
(110)			—
(111)			—
(112)			$\text{ClO}_4^{\ominus}$
(113)			$\text{PF}_6^{\ominus}$
(114)			$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^{\ominus}$

[0037]

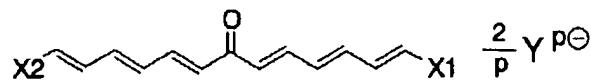
[Formula 10]


 $\frac{2}{p} Y^{\ominus}$ 

化合物番号	X1	X2	Y $^{\ominus}$
(115)			—
(116)			—
(117)			—
(118)			—
(119)			—

[0038]

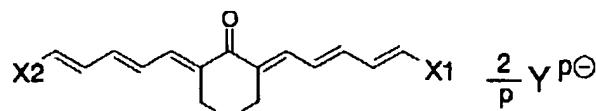
[Formula 11]



化合物番号	X1	X2	Y p⊖
(120)			—
(121)			—
(122)			—
(123)			—
(124)			—
(125)			—
(126)			—
(127)			—
(128)			—
(129)			—
(130)			—
(131)			$\text{I}^\ominus$
(132)			$\text{ClO}_4^\ominus$
(133)			$\text{PF}_6^\ominus$

[0039]

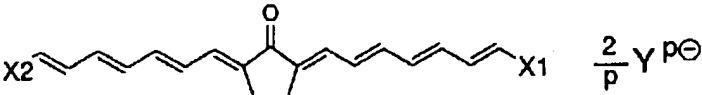
[Formula 12]


 $\frac{2}{p} Y P^\ominus$ 

化合物番号	X1	X2	Y P $^\ominus$
(134)			—
(135)			—
(136)			—
(137)			—
(138)			—
(139)			—
(140)			—
(141)			—
(142)			—
(143)			—
(144)			—
(145)			$ClO_4^\ominus$
(146)			$PF_6^\ominus$
(147)			

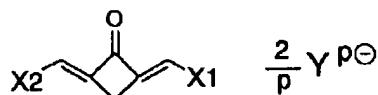
[0040]

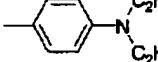
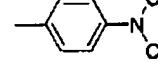
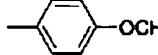
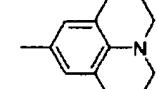
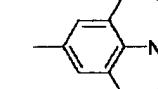
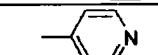
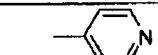
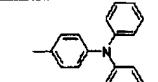
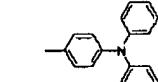
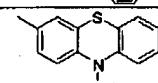
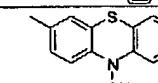
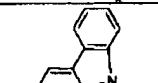
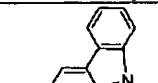
[Formula 13]


 $\frac{2}{p} Y^p \ominus$

化合物番号	X1	X2	Y <sup>p</sup> ⊖
(148)			—
(149)			—
(150)			—
(151)			—
(152)			—
(153)			—
(154)			—
(155)			—
(156)			—
(157)			—

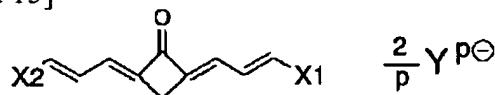
[0041]  
 [Formula 14]



化合物番号	X1	X2	$\gamma$ p $\ominus$
(158)			—
(159)			—
(160)			—
(161)			—
(162)			—
(163)			—
(164)			—

[0042]

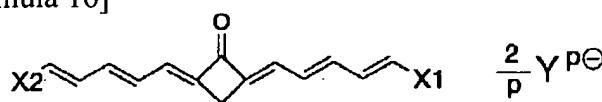
[Formula 15]



化合物番号	X1	X2	Y p⊖
(165)			—
(166)			—
(167)			—
(168)			—
(169)			—
(170)			—
(171)			—
(172)			—
(173)			—

[0043]

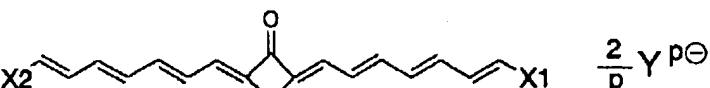
[Formula 16]

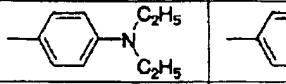
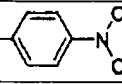
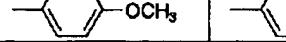
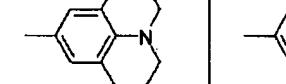
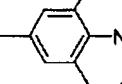
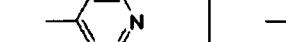
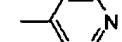
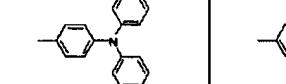
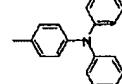
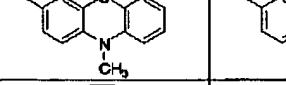
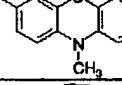
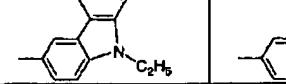
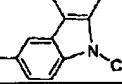
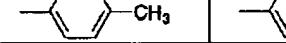


化合物番号	X1	X2	$Y^p \ominus$
(174)			—
(175)			—
(176)			—
(177)			—
(178)			—
(179)			—
(180)			—
(181)			—

[0044]

[Formula 17]


 $\xrightarrow[\text{p}]{2 \gamma p\ominus}$

化合物番号	X1	X2	$\gamma p\ominus$
(182)			—
(183)			—
(184)			—
(185)			—
(186)			—
(187)			—
(188)			—
(189)			—

[0045]

[Example] Below, the concrete example of this invention is explained based on an experimental result.  
 [Composition of a compound]

[0046] Synthetic example 1 Synthetic p-(dimethylamino) \*\*\* leather aldehyde (17.5g, 0.1 mols) and cyclopentanone (4.2g, 0.05 mols) of a compound (1) were dissolved in isopropyl alcohol (2.4L), the methanol solution (1ml) of sodium methoxide was added, and it stirred at 40 degrees C for 1 hour. The crystal which filtered the crystal which the reaction followed on going on and deposited, added the methanol after dissolving the crystal with which it carried out the \*\* exception in chloroform, and deposited was filtered. 11.0g (55% of yield) of dark red crystals. The obtained compound is 1H. Structure was checked by NMR.

1H NMR(CDCl<sub>3</sub>-d1) delta=2.86 (2, 4H, cyclopentane ring), 3.01 (s, 12H, dimethylamino radical), 6.67 (d, 4H, benzene ring), 7.39 (d, 4H, benzene ring), 6.76 (t, 2H, methine chain), 6.90 (d, 2H, methine chain), 7.24 (d, 2H, methine chain)

Synthetic example 2 The compound (17) was compounded like the synthetic example 1 except using an acetone (2.9g, 0.05 mols) instead of the cyclopentanone shown in the example 1 of synthetic composition of a compound (17). 3.8g (20% of yield) of dark red crystals. The obtained compound is 1H. Structure was checked by NMR.

1H NMR(CDCl<sub>3</sub>-d1) delta=3.01 (s, 12H, dimethylamino radical), 6.67 (d, 4H, benzene ring), 7.38 (d, 4H, benzene ring), 6.46 (d, 2H, methine chain), 6.76 (m, 2H, methine chain), 6.90 (d, 2H, methine chain), 7.48 (m, 2H, methine chain)

Synthetic example 3 Instead of the cyclopentanone shown in the example 1 of synthetic composition of a compound (31), the compound (31) was compounded like the synthetic example 1 except using a cyclohexanone (4.9g, 0.05 mols). 7.2g (35% of yield) of dark red crystals. The obtained compound is 1H. Structure was checked by NMR.

1H NMR(DMSO-d6) delta=1.85 (m, 2H, cyclohexane ring), 2.75 (t, 4H, cyclohexane ring), 3.00 (s, 12H, dimethylamino radical), 6.66 (d, 4H, benzene ring), 7.39 (d, 4H, benzene ring), 6.89 (m, 4H,

methine chain), 7.50 (d, 2H, methine chain)

Also about the compound of others of this invention, it is easily compoundable according to the approach of the above-mentioned synthetic example.

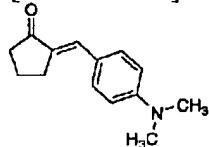
[0047] Evaluation of the two-photon absorption cross section of the compound of [evaluation approach of the two-photon absorption cross section] this invention performed the approach M.A.Albota et al., Appl.Opt.1998, 37, and given in 7352. to reference. In the light source for two-photon absorption cross-section measurement, the two-photon absorption cross section was measured in [ wavelength ] 700 to 1000nm using the Ti:sapphire pulse laser (80MHz, an average output: repeating [ Pulse width : ] 100 fs : 1 W, peak power : 100kW). Moreover, the two-photon absorption cross section of each compound was obtained by measuring Rhodamine B and a fluorescein and amending them using the value of Rhodamine B given [ the obtained measured value ] in C.Xu et al., J.Opt.Soc.Am.B 1996, 13, and 481., and the two-photon absorption cross section of a fluorescein as a primary standard. The solution which melted the compound by the concentration of  $1 \times 10^{-2}$  to  $1 \times 10^{-4}$  M was used for the sample for two-photon absorption measurement.

[0048] [Example 1] The two-photon absorption cross section of the compound of this invention was measured by the above-mentioned approach, and the obtained result was shown in Table 1 per GM (1GM =  $1 \times 10^{-50}$  cm<sup>4</sup> s / photon). In addition, the value shown in front Naka is the maximum of the two-photon absorption cross section in measurement wavelength within the limits.

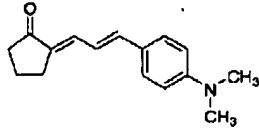
[0049] [Example 1 of a comparison] The two-photon absorption cross section of the comparison compound 1 which has the structure shown below, and the comparison compound 2 was measured by the above-mentioned approach, and the result was shown in Table 1.

[0050]

[Formula 18]



比較化合物1



比較化合物2

[0051]

[Table 1]

表1

化合物番号	2光子吸収断面積/GM
1	970
2	224
3	1,970
8	192
9	1,300
15	1,210
16	500
17	813
31	843
73	648
74	177
75	340
102	900
115	1,460
116	1,140
117	722
118	2,070
119	2,290
157	2,510
比較化合物1	60
比較化合物2	145

[0052] The compound of [evaluation 2 Approach of photon luminescence reinforcement] this invention was dissolved in chloroform, and the emission spectrum obtained by irradiating the 1064nm laser pulse of Nd:YAG laser was measured, and it asked for off-resonance 2 photon luminescence reinforcement from the area of the obtained emission spectrum.

[0053] [Example 2]

Sample 1: Said compound (1)0.40g concerning this invention was dissolved in the chloroform of 100mL (s), and the solution of 1x10-2M was prepared.

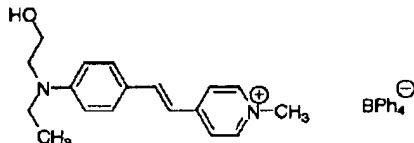
[0054] Sample 2: Said compound (31) 0.41g concerning this invention was dissolved in 100ml chloroform, and the solution of 1x10-2M was prepared.

[0055] Comparison sample 1: The acetonitrile of 100mL(s) was made to dissolve 0.59g (the following compound) of compounds of a publication in international public presentation (WO)9709043 No. as a compound which emits strong 2 photon luminescence, and the solution of 1x10-2M was prepared.

[0056]

[Formula 19]

比較化合物: WO9709043記載の“dye1”



[0057] In the sample 1, the sample 2, and the comparison sample 1, the 1064nm laser pulse of Nd:YAG laser was irradiated on these conditions, respectively, and the off-resonance 2 photon emission spectrum was measured. The area (off-resonance 2 photon luminescence reinforcement) of the obtained emission spectrum was shown in Table 2 by phase contrast when setting the value of the comparison sample 1 to 1.

[0058]

[Table 2]

表2

試料	化合物	非共鳴2光子発光強度
試料1	化合物(1)	20
試料2	化合物(31)	8.8
比較試料1	WO9709043 記載の“dye 1”	1

[0059] As shown in Table 1, the good property which exceeds the conventional ingredient far was acquired.

[0060] [Example 3]

Sample 3: First half compound (17) 0.37g concerning this invention was dissolved in 100ml chloroform, and the solution of 1x10-2M was prepared.

[0061] Comparison sample 2: ASPT0.59g used for the above-mentioned comparison sample 1 was dissolved in THF of 100mL(s), and the solution of 1x10-2M was prepared.

[0062] In the sample 1 and sample 2 which were shown in the example 1, the sample 3, and the comparison sample 2, the 1064nm laser pulse of Nd:YAG laser was irradiated, respectively, and the off-resonance 2 photon emission spectrum was measured. The area of the obtained emission spectrum was shown in Table 3 by phase contrast when setting the value of the comparison sample 2 to 1.

[0063]

[Table 3]

表3

試料	化合物	非共鳴2光子発光強度
試料1	化合物(1)	3.9
試料2	化合物(31)	1.7
試料3	化合物(17)	2.9
比較試料2	WO9709043 記載の“dye 1”	1

[0064] As shown in Table 3, the good property which exceeds the conventional ingredient far was acquired.

[0065]

[Effect of the Invention] By using the compound of this invention, the off-resonance 2 photon luminescent material which shows off-resonance 2 photon luminescence far stronger than before can be obtained.

---

[Translation done.]